

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2004/009127

26.07.2004

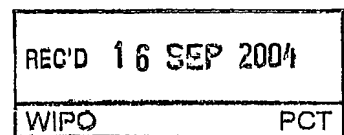
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 1 2 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 1 7 0 6 2  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 4 - 1 1 7 0 6 2 ]

出 願 人  
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

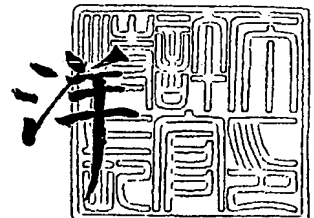


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 7 9 2 6 2

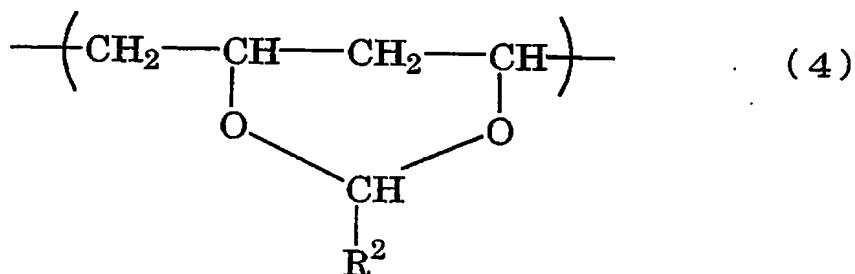
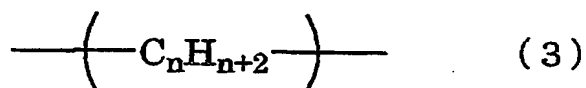
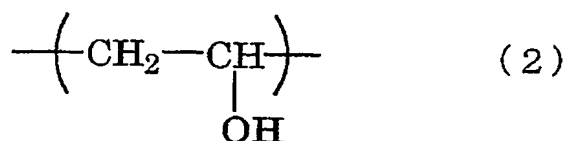
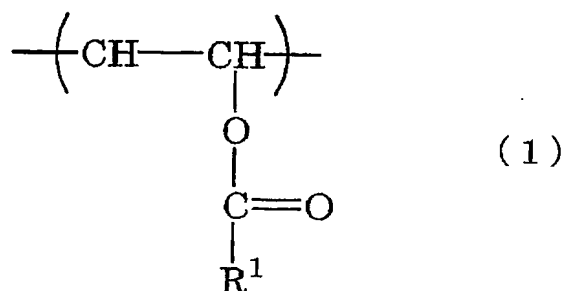
【書類名】 特許願  
【整理番号】 04P00147  
【提出日】 平成16年 4月12日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01G 4/12  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内  
    【氏名】 一谷 基邦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内  
    【氏名】 落谷 幸雄  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002174  
    【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社  
    【代表者】 大久保 尚武  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005083  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

積層セラミックコンデンサの製造に用いるセラミックペーストであって、  
下記一般式（１）、（２）、（３）及び（４）で表される構造単位からなる変性ポリビニルアセタール樹脂、セラミック粉末及び有機溶剤を含有することを特徴とするセラミックペースト。

## 【化 1】



式中、 $\text{R}^1$  は、炭素数 1～20 の直鎖又は枝分かれ状のアルキル基を表し、 $\text{R}^2$  は、水素、炭素数 1～20 の直鎖、枝分かれ状若しくは環状のアルキル基又はアリール基を表す。また、 $n$  は 1～8 の整数を表す。更に、変性ポリビニルアセタール樹脂中、一般式（１）で表される構造単位の含有量は 0.001～20 モル％、一般式（２）で表される構造単位の含有量は 20～58 モル％、一般式（３）で表される構造単位の含有量は 1～20 モル％、一般式（４）で表される構造単位の含有量は 32～78 モル％である。

## 【請求項 2】

セラミックグリーンシート上に導電ペーストをスクリーン印刷して塗工した後、前記セラミックグリーンシート上の導電ペーストが塗工されていない部分に請求項 1 記載のセラミックペーストを塗工する工程を有することを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

**【書類名】明細書****【発明の名称】セラミックペースト及び積層セラミックコンデンサの製造方法****【技術分野】****【0001】**

本発明は、セラミックグリーンシートとの接着性に優れ、しかも、スクリーン印刷性にも優れるセラミックペースト及び該セラミックペーストを用いた積層セラミックコンデンサの製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

積層型の電子部品、例えば、積層セラミックコンデンサは、一般に次のような工程を経て製造される。

まず、ポリビニルブチラル樹脂やポリ（メタ）アクリル酸エステル系樹脂等のバインダー樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に可塑剤、分散剤等を添加した後、セラミック原料粉末を加え、ボールミル等により均一に混合し、脱泡後に一定粘度を有するセラミックスラリー組成物を得る。得られたスラリー組成物をドクターブレード、リバースロールコーター等を用いて、離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム又はSUSプレート等の支持体面に流延成形する。これを加熱等により溶剤等の揮発分を溜去させた後、支持体から剥離してセラミックグリーンシートを得る。

**【0003】**

次いで、得られたセラミックグリーンシート上に内部電極となる導電ペーストをスクリーン印刷等により塗布したものを交互に複数枚積み重ね、加熱圧着して積層体を得、この積層体中に含まれるバインダー成分等を熱分解して除去する処理、いわゆる脱脂処理を行った後、焼成して得られるセラミック焼成物の端面に外部電極を焼結する工程を経て積層セラミックコンデンサが得られる。

**【0004】**

このような方法により積層セラミックコンデンサを製造する場合、導電ペーストを塗工したセラミックグリーンシートを積層するとき、導電ペーストが塗工されている部分とされていない部分とでは段差が生じる。近年積層セラミックコンデンサには更なる高容量化が求められており、より一層の多層化、薄膜化が検討されている。このように極めて多層化、薄膜化が進んだ積層セラミックコンデンサにおいては、導電ペーストの塗工の有無による段差が累積してしまう傾向があり、積層体をプレスするときにセラミックグリーンシートと導電層と剥離（デラミネーション）の原因となったり、積層セラミックコンデンサの端部で誘電層や導電層が変形する原因となったりする。

**【0005】**

これに対して、特許文献1には、セラミックグリーンシート上に導電ペーストをスクリーン印刷した後、導電ペーストが塗工されていない部分に、セラミックペーストをスクリーン印刷等の方法により塗工することにより段差の発生を防止する方法が記載されている。この方法において用いるセラミックペーストとしては、通常導電ペーストのバインダー樹脂として用いられるエチルセルロースをバインダー樹脂として、これにセラミック粉末を加え、有機溶剤を加えて粘度を調整したものが考えられていた。しかし、エチルセルロースは、セラミックグリーンシートとの接着性に劣り、せっかく塗工しても積層時の熱圧着工程で十分に接着しないために、剥離してしまうことがあるという問題があった。

**【0006】**

これに対して、セラミックグリーンシートのバインダー樹脂であるポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂として用いたセラミックペーストを用いれば、このような接着性の問題を解決できると考えられる。しかしながら、ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂としたセラミックペーストは、スクリーン印刷性に劣り、印刷の際に糸引きや目詰まりが生じることがあるという問題があった。

**【0007】****【特許文献1】特願2001-73493号公報**

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記現状に鑑み、セラミックグリーンシートとの接着性に優れ、しかも、スクリーン印刷性にも優れるセラミックペースト及び該セラミックペーストを用いた積層セラミックコンデンサの製造方法を提供することを目的とする。

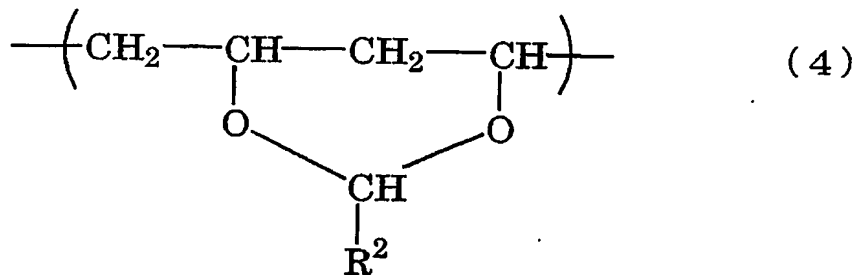
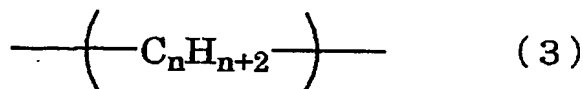
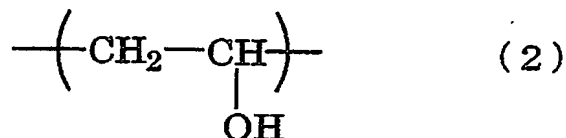
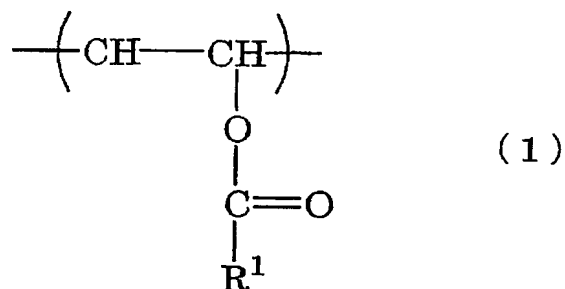
## 【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、積層セラミックコンデンサの製造に用いるセラミックペーストであって、下記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で表される構造単位からなる変性ポリビニルアセタール樹脂、セラミック粉末及び有機溶剤を含有するセラミックペーストである。

【0010】

【化1】



式中、 $\text{R}^1$  は、炭素数1～20の直鎖又は枝分かれ状のアルキル基を表し、 $\text{R}^2$  は、水素、炭素数1～20の直鎖、枝分かれ状若しくは環状のアルキル基又はアリアル基を表す。また、 $n$  は1～8の整数を表す。更に、変性ポリビニルアセタール樹脂中、一般式(1)で表される構造単位の含有量は0.001～20モル%、一般式(2)で表される構造単位の含有量は20～58モル%、一般式(3)で表される構造単位の含有量は1～20モル%、一般式(4)で表される構造単位の含有量は32～78モル%である。  
以下に本発明を詳述する。

## 【0011】

本発明者らは、鋭意検討の結果、上記特定の構造を有する変性ポリビニルアセタールをバインダー樹脂として用いれば、セラミックグリーンシートとの接着性に優れ、しかも、スクリーン印刷性にも優れるセラミックペーストが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0012】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂は、一般式(1)で表されるビニルエステル単位、一般式(2)で表されるビニルアルコール単位、一般式(3)で表される $\alpha$ -オレフィン単位及び一般式(4)で表されるアセタール単位からなる。このような変性ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアセタールに類似の構成を有することにより、ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とするセラミックグリーンシートとの接着性に極めて優れる。また、各構成単位の比率や $R^1$ 、 $R^2$ の選択、又は、 $n$ の選択により、粘度、チキソトロピー性等の諸性質を調整することができ、スクリーン印刷性に優れたセラミックペーストを得ることができる。

## 【0013】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂において、 $\alpha$ -オレフィン単位の含有量の好ましい下限は1モル%、好ましい上限は20モル%である。1モル%未満であると、得られる導電ペーストの熱分解性が劣ることがあり、20モル%を超えると、変性ポリビニルアセタール樹脂の溶剤溶解性が劣りバインダー樹脂として用いることができなかつたり、得られた導電ペーストの経時粘度安定性が悪化したりすることがある。より好ましい下限は2モル%、より好ましい上限は15モル%である。

## 【0014】

上記 $\alpha$ -オレフィン単位としては特に限定されず、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン等に由来する単位が挙げられる。なかでも、エチレンに由来するエチレン単位であることが好適である。

## 【0015】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂は、更に、アクリル酸、メタクリル酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、アクリロニトリルメタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチル-(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、及びそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム等のエチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有してもよい。これらのエチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有することにより、上記変性ポリビニルアセタール樹脂を含有するセラミックペーストに経時粘度安定性等を付与することができる。ただし、これらのエチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有する場合であっても、その含有量は2.0モル%未満であることが好ましい。

## 【0016】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂の重合度としては特に限定はされないが、好ましい下限は300、好ましい上限は2400である。300未満であると、スクリーン印刷して得られた塗膜の強度が劣り、クラック等が入りやすくなることがあり、2400を超えると、セラミックペーストの粘度が高くなりすぎて、ハンドリング性が低下することがある。

## 【0017】

このような変性ポリビニルアセタール樹脂は、 $\alpha$ -オレフィン単位の含有量が1~20モル%、ケン化度が80モル%以上である変性ポリビニルアルコールをアセタール化することにより製造することができる。

上記変性ポリビニルアルコールは、ビニルエステルと $\alpha$ -オレフィンとを共重合した共重

合体をケン化することにより得ることができる。この場合に用いるビニルエステルとしては、例えば、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等が挙げられ、なかでも経済的な観点から酢酸ビニルが好適である。また、上記エチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有する変性ポリビニルアセタールを得る場合には、更にエチレン性不飽和単量体を共重合させる。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸等のチオール化合物の存在下で、酢酸ビニル等のビニルエステル系単量体と $\alpha$ -オレフィンとを共重合し、それをケン化することによって得られる末端変性ポリビニルアルコールも用いることができる。

#### 【0018】

上記変性ポリビニルアルコールのケン化度の下限は80モル%である。80モル%未満であると、変性ポリビニルアルコールの水への溶解性が悪くなるためアセタール化反応が困難になり、また、水酸基量が少ないとアセタール化反応自体が困難となる。

#### 【0019】

上記変性ポリビニルアルコールを用いる場合、 $\alpha$ -オレフィン含有量が1~20モル%の範囲の変性ポリビニルアルコールを使用することが必要であるが、 $\alpha$ -オレフィン含有量が1~20モル%の範囲であれば、上記変性ポリビニルアルコールを単独で使用してもよく、最終的に得られた変性ポリビニルアセタール樹脂の $\alpha$ -オレフィン含有量が1~20モル%となるならば、変性ポリビニルアルコールと未変性ポリビニルアルコールを混合して用いてもよい。また、ケン化度においては、アセタール化する際の変性ポリビニルアルコールのケン化度が80モル%以上であれば、それを該変性ポリビニルアルコール単独、又は、ケン化度80モル%以上の変性ポリビニルアルコールとケン化度80モル%未満の変性ポリビニルアルコールを混合して、全体としてケン化度を80モル%以上に調整してから用いてもよい。

#### 【0020】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂は、上記変性ポリビニルアルコールをアセタール化することにより製造することができる。アセタール化の方法としては特に限定されず、従来公知の方法を用いることができ、例えば、塩酸等の酸触媒の存在下で上記変性ポリビニルアルコールの水溶液に各種アルデヒドを添加する方法等が挙げられる。

#### 【0021】

上記アセタール化に用いるアルデヒドとしては特に限定されず、例えばホルムアルデヒド（パラホルムアルデヒドを含む）、アセトアルデヒド（パラアセトアルデヒドを含む）、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アミルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒド、フルフラール、グリオキサール、グルタルアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 $\beta$ -フェニルプロピオンアルデヒド等が挙げられる。なかでも、アセトアルデヒド又はブチルアルデヒドが、生産性と特性バランス等の点で好適である。これらのアルデヒドは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0022】

上記アセタール化のアセタール化度は、単独アルデヒド、混合アルデヒドのいずれを用いる場合でも、全アセタール化度で40~78モル%の範囲が好ましい。全アセタール化度が40モル%未満では樹脂が水溶性となり、有機溶剤に不溶となり、ペースト作製に支障となる。全アセタール化度が78モル%を超えると、残存水酸基が少なくなって変性ポリビニルアセタール樹脂の強靱性が損なわれ、ペースト印刷時の塗膜強度が低下することがある。

なお、本明細書において、アセタール化度の計算方法としては、変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基が2個の水酸基からアセタール化されて形成されていることから、アセタール化された2個の水酸基を数える方法を採用してアセタール化度のモル%を計算する。

**【0023】**

本発明のセラミックペーストは、上記変性ポリビニルアセタール樹脂のみをバインダー樹脂としてもよく、上記変性ポリビニルアセタール樹脂とアクリル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルアセタール樹脂等の通常バインダー樹脂として用いられる樹脂との混合樹脂をバインダー樹脂としてもよい。混合樹脂を用いる場合、バインダー樹脂全体に占める上記変性ポリビニルアセタール樹脂の含有量の好ましい下限は30重量%である。

**【0024】**

本発明のセラミックペーストは、セラミック粉末を含有する。

上記セラミック粉末としては特に限定されないが、例えば、アルミナ、ジルコニア、ケイ酸アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸バリウム、マグネシア、サイアロン、スピネムルライト、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等からなる粉末が挙げられる。これらのセラミック粉末は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。なかでも、用いるセラミックグリーンシートに含有されるセラミック粉末と同一の成分からなることが好ましい。

**【0025】**

本発明のセラミックペーストは、有機溶剤を含有する。

上記有機溶剤としては特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、ブタン酸メチル、ブタン酸エチル、ブタン酸ブチル、ペンタン酸メチル、ペンタン酸エチル、ペンタン酸ブチル、ヘキサン酸メチル、ヘキサン酸エチル、ヘキサン酸ブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酪酸2-エチルヘキシル等のエステル類；メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、 $\alpha$ -テルピネオール、ブチルセルソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート等が挙げられる。これらの有機溶剤は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

**【0026】**

本発明のセラミックペーストは、本発明の効果を損なわない範囲で、可塑剤、潤滑剤、分散剤、帯電防止剤等の従来公知の添加剤を含有してもよい。

**【0027】**

本発明のセラミックペーストにおける上記変性ポリビニルアセタールを含むバインダー樹脂の配合量としては特に限定されないが、上記セラミック粉末100重量部に対して好ましい下限は1重量部、好ましい上限は50重量部である。1重量部未満であると、セラミックペーストの成膜性能が劣ることがあり、50重量部を超えると、脱脂・焼成後にカーボン成分が残留しやすくなる。より好ましい下限は3重量部、より好ましい上限は30重量部である。

**【0028】**

本発明のセラミックペーストを製造する方法としては特に限定されず、例えば、上記変性ポリビニルアセタール樹脂を含有するバインダー樹脂、セラミック粉末、有機溶剤及び必要に応じて添加する各種添加剤をブレンダーミル、3本ロール等の各種混合機を用いて混合する方法が挙げられる。

**【0029】**

本発明のセラミックペーストは、ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とするセラミックグリーンシートとの接着性に優れ、導電ペーストの塗工の有無による段差の解消に用いた場合に、デラミネーションを生じにくい。更に、本発明のセラミックペーストはスクリーン印刷性に優れることから、容易にセラミックグリーンシート上に塗工することができる。

**【0030】**

次に、本発明のセラミックペーストを用いた積層セラミックコンデンサの製造方法の好適な一例について説明する。



まず、通常の方法により、セラミックグリーンシート上に導電ペーストをスクリーン印刷して塗工する。これによりセラミックグリーンシート上に導電ペーストからなるパターンが形成されるが、導電ペーストが塗工された部分と塗工されていない部分とでは段差が生じている。次いで、セラミックグリーンシート上の導電ペーストが塗工されていない部分に、本発明のセラミックペーストを塗工することにより、この段差を解消する。セラミックペーストを塗工する方法としては特に限定されず、例えば、スクリーン印刷、グラビア印刷、凸版印刷等の方法を用いることができるが、なかでもスクリーン印刷が好適である。

#### 【0031】

このような方法により段差の解消されたセラミックグリーンシートを通常の方法により積層し、加熱圧着して積層体を得、脱脂処理を行った後、焼成して得られるセラミック焼成物の端面に外部電極を焼結することにより積層セラミックコンデンサが得られる。この方法によると、セラミックグリーンシートの段階で段差が解消されていることから、積層体をプレスする際にセラミックグリーンシートと導電層と剥離が生じたり、積層セラミックコンデンサの端部で誘電層や導電層が変形したりすることがない。

セラミックグリーンシート上に導電ペーストをスクリーン印刷して塗工した後、上記セラミックグリーンシート上の導電ペーストが塗工されていない部分に本発明のセラミックペーストを塗工する工程を有する積層セラミックコンデンサの製造方法もまた、本発明の1つである。

#### 【発明の効果】

#### 【0032】

本発明によれば、セラミックグリーンシートとの接着性に優れ、しかも、スクリーン印刷性にも優れるセラミックペースト及び該セラミックペーストを用いた積層セラミックコンデンサの製造方法を提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0033】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0034】

##### (実施例1)

重合度1700、エチレン含有量10mol%、ケン化度88mol%の変性ポリビニルアルコール193gを純水2900gに加え、90℃の温度で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を28℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸20gとn-ブチルアルデヒド115gとを添加し、液温を20℃に下げてこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を30℃、5時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、変性ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。得られた変性ポリビニルアセタール樹脂をDMSO-d<sub>6</sub>（ジメチルスルホキシド）に溶解し、<sup>13</sup>C-NMR（核磁気共鳴スペクトル）を用いてブチラール化度を測定したところ、ブチラール化度は65mol%であった。

#### 【0035】

セラミック粉末として平均粒子径0.3μmのチタン酸バリウム（堺化学工業社製、「BT-03」）100重量部に対して、得られた変性ポリビニルアセタール樹脂7重量とα-テルピネオール60重量部とを加え、ボールミルを用いて48時間混練してセラミックペーストを得た。

#### 【0036】

##### (実施例2)

重合度600、エチレン含有量5mol%、ケン化度93mol%の変性ポリビニルアルコールを用い、アセタール化させるアルデヒドとしてn-ブチルアルデヒドとアセトアルデヒド混合物（重量比で2:1）を用いた以外は実施例1と同様の方法により変性ポリビニルアセタールを得た。得られた変性ポリビニルアセタールのアセタール化度は64mol

%であった。

得られた変性ポリビニルアセタールを用いた以外は実施例1と同様の方法によりセラミックペーストを作製した。

#### 【0037】

(比較例1)

バインダー樹脂として、ポリビニルブチラール樹脂(積水化学工業製、エスレックB「BH-S」)を用いた以外は実施例1と同様の方法によりセラミックペーストを作製した。

#### 【0038】

(比較例2)

バインダー樹脂として、エチルセルロース(ハーキュレス社製、「N-100型」)を用いた以外は実施例1と同様の方法によりセラミックペーストを作製した。

#### 【0039】

実施例1、2及び比較例1、2で作製したセラミックペーストについて以下の方法により評価を行った。

結果を表1に示した。

#### 【0040】

(1) スクリーン印刷性の評価

ポリビニルブチラール樹脂(積水化学工業製、エスレックB「BM-S」、重合度800)10重量部を、トルエン30重量部とエタノール15重量部との混合溶剤に加え、攪拌溶解し、更に、可塑剤としてジブチルフタレート3重量部を加え、攪拌溶解した。得られた樹脂溶液に、セラミック粉末としてチタン酸バリウム(堺化学工業製「BT-03(平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ )」)100重量部を加え、ボールミルで48時間混合してセラミックスラリー組成物を得た。得られたスラリー組成物を、離型処理したポリエステルフィルム上に、乾燥後の厚みが約 $10\mu\text{m}$ になるように塗布し、常温で1時間風乾し、熱風乾燥機、 $80^\circ\text{C}$ で3時間、続いて $120^\circ\text{C}$ で2時間乾燥させてセラミックグリーンシートを得た。

#### 【0041】

ミノグループ社製スクリーン印刷機(ミノマットY-3540)とSXスクリーン版(SX300B)とを用いて、セラミックペーストをセラミックグリーンシート上にスクリーン印刷し、印刷面を目視又は拡大顕微鏡で観察し、下記の基準により塗工性を評価した。

○: 印刷面に糸状のセラミックペーストが全く認められなかった

×: 印刷面に糸状のセラミックペーストが認められた

#### 【0042】

(2) 接着性の評価

セラミックペーストを、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、乾燥後の厚さ $10\mu\text{m}$ 、 $1\text{cm}$ 角の大きさとなるように塗工し、この上に評価(1)で作製したセラミックグリーンシートを積層し、温度 $80^\circ\text{C}$ 、圧力 $39\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で3秒間熱圧着して積層体を作製した。得られた積層体を、加温時粘着力測定機(フジコビアン社製、FCL009型)を用いて、 $0.49\text{mm}/\text{秒}$ の速度で引き剥がしたときの剥離強度を測定した。

#### 【0043】

(3) 積層セラミックコンデンサの製造

ニッケル粉末(三井金属社製、2020SS)100重量部に対してバインダー樹脂7重量部と $\alpha$ -テルピネオール60重量部とを加え混合した後、三本ロールで混練して導電ペーストを調製した。

評価(1)と同様の方法により作製したセラミックグリーンシートを $5\text{cm}$ 角の大きさに切断し、これに得られた導電ペーストをスクリーン印刷により塗工した。次いで、セラミックグリーンシート上の導電ペーストが塗工されていない部分に、スクリーン印刷によりセラミックペーストを塗工した。

塗工されたセラミックグリーンシートを100枚積重ね、温度 $70^\circ\text{C}$ 、圧力 $150\text{kg}/\text{cm}^2$ 、10分間の熱圧着条件で圧着して、セラミックグリーンシート積層体を得た。

得られたセラミックグリーンシート積層体を窒素雰囲気、昇温速度 3℃/分で 450℃まで昇温し、5 時間保持後、更に昇温速度 5℃/分で 1350℃まで昇温し、10 時間保持して積層セラミックコンデンサを得た。

得られた積層セラミックコンデンサを常温まで冷却した後、半分に割り、ちょうど 50 層付近のシートの状態を電子顕微鏡で観察し、デラミネーションの発生の有無を評価した。

【0044】

【表 1】

	スクリーン印刷性	剥離強度 (mN/cm <sup>2</sup> )	デラミネーション
実施例 1	○	294	認められず
実施例 2	○	196	認められず
比較例 1	×	265	認められず
比較例 2	○	0	認められた

【産業上の利用可能性】

【0045】

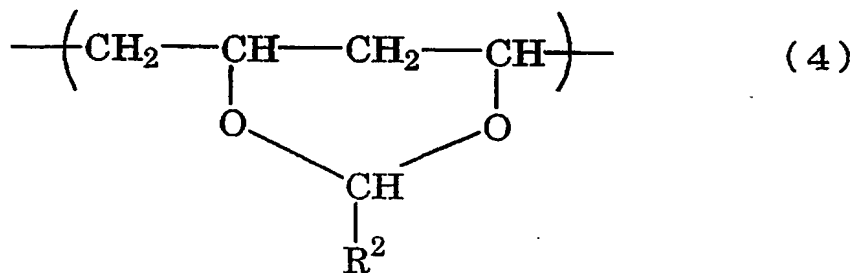
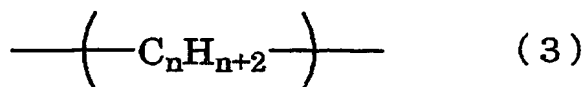
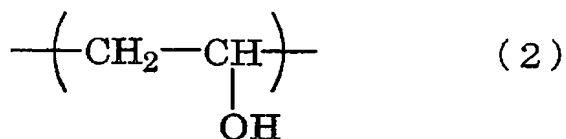
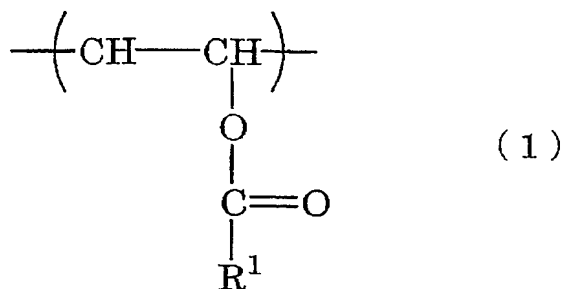
本発明によれば、セラミックグリーンシートとの接着性に優れ、しかも、スクリーン印刷性にも優れるセラミックペースト及び該セラミックペーストを用いた積層セラミックコンデンサの製造方法を提供することができる。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 セラミックグリーンシートとの接着性に優れ、しかも、スクリーン印刷性にも優れるセラミックペースト及び積層セラミックコンデンサの製造方法を提供する。

【解決手段】 積層セラミックコンデンサの製造に用いるセラミックペーストであって、下記一般式（１）、（２）、（３）及び（４）で表される構造単位からなる変性ポリビニルアセタール樹脂、セラミック粉末及び有機溶剤を含有することを特徴とするセラミックペースト。



式中、 $\text{R}^1$  は、炭素数 1～20 の直鎖又は枝分かれ状のアルキル基を表し、 $\text{R}^2$  は、水素、炭素数 1～20 の直鎖、枝分かれ状若しくは環状のアルキル基又はアリール基を表す。また、 $n$  は 1～8 の整数を表す。更に、変性ポリビニルアセタール樹脂中、一般式（１）で表される構造単位の含有量は 0.001～20 モル％、一般式（２）で表される構造単位の含有量は 20～58 モル％、一般式（３）で表される構造単位の含有量は 1～20 モル％、一般式（４）で表される構造単位の含有量は 32～78 モル％である。

【選択図】 なし

特願 2004-117062

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

氏 名

積水化学工業株式会社